

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-177571
(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 2001-375199 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.2001 (72)Inventor : IGA TAKASHI
WATANABE MAKOTO
ITO MUNEHARU

(54) TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having a narrow particle size distribution, capable of keeping the particle shape essentially spherical, capable of reliably forming recesses in the particle surfaces, excellent in suitability to cleaning with a cleaning blade and excellent also in an initial image and a permanent image after continuous printing and to provide a method for manufacturing the toner.

SOLUTION: A polymerizable monomer composition comprising at least a polymerizable monomer, a colorant and metal oxide particles is dispersed in an aqueous medium containing a slightly water-soluble metal hydroxide, toner particles are obtained by polymerizing the composition and metal oxide particles exposed to the surfaces of the toner particles are removed by a chemical method to manufacture the objective toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-177571

(P2003-177571A)

(43)公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/087
9/08

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

テ-マコト*(参考)
2 H 0 0 5

3 6 8
3 7 5

3 6 8
3 7 5
3 8 4
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-375199(P2001-375199)

(22)出願日 平成13年12月10日(2001.12.10)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 伊賀 隆志

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 渡辺 誠

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 伊藤 宗治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 粒度分布が狭く、粒子形状を基本的に球形に維持することができ、且つ確実に粒子表面に凹部を形成することができ、クリーニングブレードによるクリーニング性に優れ、初期画像及び連続印字後の耐久画像にも優れるトナー及びトナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体、着色剤及び金属酸化物粒子を含有する重合性単量体組成物を、難水溶性金属水酸化物を含有する水性媒体中に分散させ、次いで重合させることによりトナー粒子を得、このトナー粒子の表面部に露出した金属酸化物粒子を化学的方法により除去してトナーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも重合性単量体、着色剤及び金属酸化物粒子を含有する重合性単量体組成物を、難水溶性金属水酸化物を含有する水性媒体中に分散させ、次いで重合させることによりトナー粒子を得、このトナー粒子の表面部に露出した金属酸化物粒子を化学的方法により除去するトナーの製造方法。

【請求項2】難水溶性金属水酸化物と金属酸化物粒子が同種の金属元素で構成される請求項1記載のトナーの製造方法。

【請求項3】体積平均粒径 (D_v) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径と個数平均粒径 (D_p)との比である粒径分布 (D_v/D_p) が $1 \sim 2$ 以下、平均円形度が $0.90 \sim 0.99$ であり、粒子表面に凹部を有するトナー粒子と外添剤とからなるトナー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するための、重合法によるトナーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、まず、トナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。当該装置に用いるトナーとしては、着色剤、帯電制御剤などを含有する熱可塑性樹脂を溶融混合し、均一に分散した後、粉碎及び分級を行って製造する粉碎トナーが主流であった。近年、その画像形成装置において、画像の高解像度化や画像形成の高速化が求められているが、粉碎トナーは得られる粒子の粒径分布が広くなるために、これらの要求に応えることは困難であった。この粉碎トナーの問題点を克服するために、着色剤や重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を重合することによって製造する重合トナーが提案されている。重合トナーは、重合条件を調整することで小粒径化を図ることが可能であり、且つ粒径分布を狭くできることから、プリンターの高速化に伴う溶融特性に優れたトナーという要求を満たしている。

【0003】重合トナーは球状であるので、流動性が良く転写材への転写性が優れるという特性があるが、その反面、クリーニング性が十分ではないということがある。これを解決するために、特開昭62-266557号公報には、難水溶性無機微粒子を含有する重合性単量体組成物を、難水溶性金属水酸化物を含有する水性媒体中に分散させることによりトナー粒子を得、このトナー粒子の表面部に露出した金属酸化物粒子を化学的方法により除去するトナーの製造方法、(2) 難水溶性金属水酸化物と金属酸化物粒子が同種の金属元素で構成される(1)記載のトナーの製造方法。(3) 体積平均粒径 (D_v) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径と個数平均粒径 (D_p)との比である粒径分布 (D_v/D_p) が $1 \sim 2$ 以下、平

が検討した結果、炭酸亜鉛や炭酸カルシウムの如き難水溶性無機微粒子を使用すると、これらの粒子は重合性単量体よりも親水性が強いために、重合性単量体中に含まれる多くの水性分散媒中に存在しており、この状態で重合を行なっても、形成されたトナー表面に存在する難水溶性無機微粒子は少量であるために、不定形のトナーとならないことがあった。また、実施例記載のシリカ粒子を分散安定剤として使用するとトナーの粒径分布が広くなり、カブリが発生し易くなることがあった。

【0004】また、特開平7-114212号公報には、重合性単量体と、アルミニウムカップリング剤とのカップリング剤で疎水化処理することにより重合性単量体に対する親和性を高めた難水溶性の無機微粒子とを含むモノマー相を、水性分散媒中に液滴状に懸濁分散させた状態で、重合性単量体を重合させてトナー粒子を得た後、トナー粒子の表面の無機微粒子を化学的に除去して凹部を形成する電子写真用トナーの製造方法が開示されている。しかしながら、この方法は重合性単量体への親和性の程度を制御することが難しく、親和性が高いと、難水溶性無機微粒子が得られるトナーの粒子内部に埋没して、凹部を有するトナーを製造できないことがあり、実施例記載のカップリング処理を行なうと、未反応のカップリング剤がトナー物性に影響し、画像特性が悪くなることがわかった。逆に親和性が低すぎると、特開昭62-266557号公報の如く、無機微粒子が重合性単量体中に含まれる多くの水性分散媒中に存在するため、重合することにより得られたトナーに凹部を形成できなくなることがあった。また、分散安定剤として実施例記載の第三リン酸カルシウムを使用するとトナーの粒径分布が広くなり、カブリが発生し易くなることがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、粒度分布が狭く、粒子形状を基本的に球形に維持することができ、且つ確実に粒子表面に凹部を形成することができ、クリーニングブレードによるクリーニング性に優れ、初期画像及び連続印字後の耐久画像にも優れるトナー及びトナーの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(1) 少なくとも重合性単量体、着色剤及び金属酸化物粒子を含有する重合性単量体組成物を、難水溶性金属水酸化物を含有する水性媒体中に分散させ、次いで重合させることによりトナー粒子を得、このトナー粒子の表面部に露出した金属酸化物粒子を化学的方法により除去するトナーの製造方法、(2) 難水溶性金属水酸化物と金属酸化物粒子が同種の金属元素で構成される(1)記載のトナーの製造方法。(3) 体積平均粒径 (D_v) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径と個数平均粒径 (D_p)との比である粒径分布 (D_v/D_p) が $1 \sim 2$ 以下、平

均円形度が0.90～0.99であり、粒子表面に凹部を有するトナー粒子と外添剤とからなるトナー、が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーの製造方法に使用する重合性単量体組成物は、少なくとも重合性単量体、着色剤及び金属酸化物粒子を含有する。

【0008】重合性単量体としては、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。モノビニル単量体としては、具体的にはステレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との併用が好ましい。

【0009】モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び架橋性重合体を用いるとホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン；ジビニルエーテル；等のビニル基を2個有する化合物、ペントエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、分子中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有する重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体とから得られるエステルを挙げができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常、10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

【0010】また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子

量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さすぎるものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きすぎるものを用いると、マクロモノマーの溶融性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有るビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0011】マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好ましい。本発明に用いることのできるマクロモノマーの具体例としては、ステレン、ステレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独または2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独またはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端になると定着性が低下するようになる。

【0012】着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および/または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。20nmより小さいとカーボンブラックが凝集してトナー中に均一に分散せず、かぶりの多いトナーになることがある。一方、40nmより大きいと、カーボンブラック製造時に生成するベンズピレン等の多価芳香族炭化水素化合物の量がトナー中に多く残留することがあり、そのため環境安全上の問題が起こることがある。

【0013】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC.I.ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC.I.ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、14

6、149、163、170、184、185、18
7、202、206、207、209、251、C.
1. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、1~10重量部である。

【0014】金属酸化物粒子としては、重合後の化学的方法で除去できるもの、例えば酸またはアルカリで溶解できるものを使用する。金属酸化物粒子としては、具体的には、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄等が挙げられるが、後述する分散安定剤として、難水溶性金属水酸化物を使用する場合は、難水溶性金属水酸化物を構成する金属元素と、金属酸化物粒子を構成する金属元素とが同種であることが好ましく、その中でも酸化マグネシウムが特に好ましい。粒径は、通常、0.1~20μm、好ましくは0.5~10μmである。添加量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部である。

【0015】重合性単量体組成物には、上記重合性単量体、着色剤及び金属酸化物粒子のほか、帯電制御剤、離型剤等を添加してもよい。帯電制御剤としては、従来からトナーに使用されている帯電制御剤を用いることができる。例えば、ポンtron N O 1 (オリエント化学工業社製)、ニグロシンベースEX (オリエント化学工業社製)、スピロンブラックTRH (保土ヶ谷化学工業社製)、T-77 (保土ヶ谷化学工業社製)、ポンtron S-34 (オリエント化学工業社製)、ポンtron E-81 (オリエント化学工業社製)、ポンtron E-84 (オリエント化学工業社製)、COPY CHARGE NX (クラリアント社製)、COPY CHARGE

NEG (クラリアント社製) 等の帯電制御剤が挙げられ、また、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造した4級アンモニウム(塩)基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造したスルホン酸(塩)基含有共重合体を、帯電制御剤(帯電制御樹脂)として用いることもできる。

【0016】これらの中でも、帯電制御樹脂を使用することが好ましい。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帶電性が安定したトナーを得ることができるので好ましい。帯電制御樹脂のガラス転移温度は、通常、40~80°C、好ましくは45~75°C、さらに好ましくは45~70°Cである。これよりも低いとトナーの保存性が悪

くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。帯電制御剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部の割合である。

【0017】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス；フィッシャートロプッシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0018】これらのうち、合成ワックス(特にフィッシャートロプッシュワックス)、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~120°C、好ましくは40~100°C、更に好ましくは50~80°Cの範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50~80°Cの範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、ステレン100重量部に対し25°Cで5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0019】次に、重合性単量体組成物を、難水溶性水酸化物を含有する水性媒体中に添加して、通常の攪拌機又はホモジナイザー等で分散させた後、重合してトナー粒子を得る。必要であれば、重合によって生成したトナー粒子に凝集剤を添加して、粒子を会合させてもよい。重合温度は、通常、40~120°C、好ましくは50~100°Cである。

【0020】難水溶性金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等を挙げることができる。難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。難水溶性金属水酸

化物としては、前述したように金属酸化物粒子と同種の金属を使用することが好ましく、中でも水酸化マグネシウムが特に好ましい。

【0021】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0022】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、充分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、重合後のトナー粒径が細かくなり過ぎ、実用的でない。

【0023】重合開始剤としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシリルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0024】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後又は重合反応の途中の懸濁液に直接添加することもできる。

【0025】また、重合に際して、分子量調整剤を添加することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類を挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、

通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0026】本発明の製造方法では、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（カプセル型ともいう）トナー粒子とすることが好ましい。コアシェル型トナー粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

【0027】コアシェル型トナー粒子は、コア粒子の重合終了後の反応系に、更にシェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）を添加して継続的に重合することによって製造することができる。シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0028】シェル用重合性単量体としては、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80°Cを超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0029】シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコアシェル型トナー粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0030】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組み合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、1～50重量%、好ましくは2～20重量%である。

【0031】重合によって得たトナー粒子から、その粒子表面に存在している金属酸化物粒子を化学的方法で除去する。例えば、酸またはアルカリで処理し、金属酸化物粒子を溶解した後、濾過してトナー粒子から除去する。必要であれば、酸またはアルカリ処理を繰り返した後、イオン交換水あるいは重合に使用する水性媒体でさらに必要に応じて水性媒体を希釀した水で洗浄、濾過し、粒子を乾燥することによってトナーを得る。

【0032】本発明のトナーの製造方法によって、体積

平均粒径 (d_v) が、通常、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のトナーが得られる。また、粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p)との比 (d_v/d_p) が、通常、 1.7 以下、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下、特に好ましくは 1.2 以下のものが得られる。トナー粒子の円形度は、通常、 $0.8 \sim 1.00$ 、好ましくは $0.85 \sim 0.99$ 、さらに好ましくは $0.90 \sim 0.99$ である。この円形度は、フロー式粒子解析装置によって求められる値である。

【0033】必要に応じて、本発明の方法によって製造されるトナーに外添剤を混合して、現像剤とすることができる。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、トナー粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、二酸化ケイ素粒子や酸化チタン粒子が好適であり、この表面を疎水化処理した粒子が好ましく、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー 100 重量部に対して、通常、 $0.1 \sim 6$ 重量部である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナーとをヘンセルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行なう。

【0034】

【実施例】本発明の製造方法を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) 体積平均粒径

トナーの体積平均粒径 (d_v) 及び粒径分布 (d_v/d_p) はマルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アーチャー径： $100 \mu\text{m}$ 、媒体：イソトンII、濃度 10% 、測定粒子個数： $100,000$ 個の条件で行った。

(2) 円形度

平均円形度はフロー式粒子像分析装置 FPIA-2100(シスメックス(株)製)により、 $1.5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲で測定した。

【0035】(3) 流動性

目開きが各々 $150 \mu\text{m}$ 、 $75 \mu\text{m}$ 及び $45 \mu\text{m}$ の3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を 4 g 精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の

篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製：商品名「パウダーテスター」)を用いて、振動強度4の条件で、 15 秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式①、②及び③に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

算出式：

$$\textcircled{1} a = (150 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100$$

$$\textcircled{2} b = (75 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6$$

$$\textcircled{3} c = (45 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0036】(4) クリーニング性と画像評価

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(24枚機)を改造し、クリーニングプレードを取り付け、これに転写材としてコピー用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、初期から $20,000$ 枚連続印字を行った。クリーニング性については、 $1,000$ 枚毎に感光体と帶電ロールを観察して、クリーニング不良による黒筋が発生する枚数をカウントした。また、画像評価については、印字初期と $20,000$ 枚印字後の転写材の画像を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

○：画像濃度が高く、転写材に汚れが観察されない。

△：画像濃度は低いが、転写材に汚れが観察されない。

□：画像濃度が低く、転写材に汚れが観察された。

【0037】(実施例1) スチレン 80.5 部およびn-ブチラクリレート 19.5 部からなるコア用重合性単量体、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg = 94 °C) 0.3 部、ジビニルベンゼン 0.5 部、t-ドデシルメルカプタン 1.2 部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」) 7 部、帶電制御樹脂(藤倉化成社製、商品名「FCA-1001-NS」) 1 部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、更に、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マグネシウム(協和化学社製、商品名「パイロキスマ5201」)を 10 部添加し、コア用重合性単量体組成物を得た。他方、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム 10.2 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 6.2 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドの分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器(島津製作所社製)で測定したところ、粒径は、D 50 (個数粒径分布の 50% 累積値)が $0.35 \mu\text{m}$ 、D 90 (個数粒径分布の 90% 累積値)が $0.62 \mu\text{m}$ であった。一方、メチルメタクリレート 2 部と水 65 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シ

エル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、D90が1.6μmであった。

【0038】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量4.0部）に、コア用重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこにt-ブチルパーオキシエトキシ-1-オクタノン（日本油脂社製、商品名「パーブチルIB」）6部を添加した後、次いで、15,000rpmで回転するエバラマイルダー（荏原製作所社製：商品名MDN303V）を総滞留時間3秒で通過させ、通過させた分散液を、インナーノズルを経て、元の攪拌槽内に噴出速度0.5m/sで戻し循環させ单量体組成物の液滴を造粒した。なお、インナーノズル先端が攪拌槽中の分散液面下50mmに位置するように調整し、循環回数10回で造粒した。エバラマイルダーの周囲には冷却用ジャケットを取り付けてあり、約15°Cの冷却水を流通させた。前記混合液を供給し、コア用单量体組成物の液滴を造粒した。

【0039】造粒されたコア用单量体組成物が分散された水酸化マグネシウムコロイド分散液に四ホウ酸ナトリウム十水和物を1部添加し、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
トナー特性						
体積平均粒径(μm)	7.2	7.4	7.6	7.6	7.9	7.8
粒径分布	1.18	1.16	1.17	1.18	1.47	1.36
円形度	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
現像剤評価						
流動性	78	76	80	81	78	74
クリーニング性	20000	20000	20000	3000	1000	12000
初期画像	○	○	○	○	△	△
耐久画像	○	○	○	×	×	×

【0041】（実施例2）酸化マグネシウムの量を10部から1部に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー及び現像剤を得た。得られたトナーの走査型電子顕微鏡像は、実施例1の図1と同様に、粒子の表面に凹部を有する球形の粒子であった。トナーと現像剤の特性、現像剤の画像評価結果を表1に示す。

【0042】（実施例3）酸化マグネシウムの粒径を2μmから0.8μm（協和化学社製、商品名「ミクロマグ3-30」）に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー及び現像剤を得た。得られたトナーの走査型電子顕微鏡像は、実施例1の図1と同様に、粒子の表面に凹部を有する球形の粒子であった。トナーと現像剤の特性、現像剤の画像評価結果を表1に示す。

【0043】（比較例1）酸化マグネシウムの代わりに、平均粒径0.6μmの水酸化マグネシウム（協和化学社製、商品名「水酸化マグネシウム200-O6H」）を添加すること以外は、実施例1と同様にしてトナー及び現像剤を得た。得られたトナーの走査型電子顕

100%に達した後、前記シェル用重合性单量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピオンアミド)）0.3部を溶解し、それを反応器に添加した。4時間重合を継続した後、反応を停止し、コアシェル型トナー粒子の水分散液を得た。上記により得たトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により洗浄(25°C、10分間)して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過脱水した後、乾燥して、体積平均粒径(dv)は7.2μm、粒径分布(dv/dp)は1.18、フロー式粒子解析装置による円形度は0.97のトナーを得た。得られたトナーの走査型電子顕微鏡像を図1に示す。図1からも分かるように、得られたトナーは、粒子の表面に凹部を有する球形の粒子であった。トナー100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名「RX-100」；日本アエロジル社製）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、現像剤を得た。この現像剤の流動性は78であった。得られた現像剤の画像評価結果を表1に示す。

【0040】

微鏡像を図2、トナーと現像剤の特性、現像剤の画像評価結果を表1に示す。図2からも分かるように、得られたトナーは、粒子の表面に凹部を有さない球形の粒子であった。

【0044】（比較例2）ステレン80.5部およびt-ブチラクリレート19.5部からなるコア用重合性单量体、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C）0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ドデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25B」）7部、帯電制御樹脂（藤倉化成社製、商品名「FCA-1001-NS」1部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、更に、炭酸亜鉛粉末（平均粒径1μm）を10部添加し、重合性单量体組成物を得た。他方、イオン交換水300部にアエロジル200（日本アエロジル社製）2部を分散した分散液を調製した。一方、メチルメタクリレート2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル

用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、D90が1.7μmであった。

【0045】上記により得られた分散液に、重合性単量体組成物を投入し、実施例1と同様の方法で単量体組成物の液滴を造粒した。造粒した単量体組成物を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)O.2部を溶解し、それを反応器に添加した。4時間重合を継続した後、反応を停止し、コアシェル型トナー粒子の水分散液を得た。上記により得たトナー粒子の水分散液を、アルカリにより洗浄し、この水分散液を濾過脱水して、分散剤を除去し、更に塩酸酸性下、再び洗浄を行い、この水分散液を濾過脱水した後、乾燥して、トナーを得た。得られたトナーの走査型電子顕微鏡像は、比較例1の図2と同様に、粒子の表面に凹部を有さない球形の粒子であった。トナー100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名「RX-100」；日本エロジル社製）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、現像剤を得た。トナーと現像剤の特性、現像剤の画像評価結果を表1に示す

【0046】（比較例3）ステレン80.5部およびn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C）O.3部、ジビニルベンゼンO.5部、t-ドデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25B」）7部、帶電制御樹脂（藤倉化成社製、商品名「FCA-1001-NS」1部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、更に、第三リン酸カルシウム（平均粒径1.5μm）を10部と、アルミニウム系カップリング剤（味の素ファインテクノ社製、商品名「ブレンアクトAL-M」）O.1部を添加して30分攪拌して重合性単量体組成物を得た。他方、イオン交換水300部に第三リン酸カルシウム5部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムO.1部を添加して分散液を調製した。一方、メチルメタクリレート2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、D90が1.6μmであった。

【0047】上記により得られた分散液に、重合性単量体組成物を投入し、実施例1と同様の方法で単量体組成物の液滴を造粒した。造粒された単量体組成物を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル

用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)O.2部を溶解し、それを反応器に添加した。4時間重合を継続した後、反応を停止し、コアシェル型トナー粒子の水分散液を得た。上記により得たトナー粒子の水分散液を、塩酸酸性下で洗浄し、この水分散液を濾過脱水した後、乾燥して、トナーを得た。得られたトナーの走査型電子顕微鏡像は、比較例1の図2と同様に、粒子の表面に凹部を有さない球形の粒子であった。得られたトナー100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名「RX-100」；日本エロジル社製）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、現像剤を得た。トナーと現像剤の特性、現像剤の画像評価を表1に示す。

【0048】表1より、以下のことがわかる。金属微粒子として本発明で規定した金属酸化物以外の金属水酸化物を使用して製造したトナーを用いた比較例1の現像剤は、トナーのクリーニング性に劣り、連続印字した後の耐久画像が悪いことが分かった。金属微粒子として本発明で規定した金属酸化物以外の金属炭酸塩及び分散安定剤として本発明で規定した難水溶性金属水酸化物以外のシリカを使用して製造したトナーを用いた比較例2の現像剤は、トナーのクリーニング性に劣り、初期画像がやや悪く、連続印字した後の耐久画像が悪いことが分かった。金属微粒子として本発明で規定した金属酸化物以外の金属リン酸塩及び分散安定剤として本発明で規定した難水溶性金属水酸化物以外の第三リン酸カルシウムを使用して製造したトナーを用いた比較例3の現像剤は、トナーのクリーニング性にやや劣り、初期画像もやや悪く、連続印字した後の耐久画像も悪いことが分かった。

【0049】これに対して、本発明の製造方法によって得られたトナーを用いた実施例1～3の現像剤は、トナーのクリーニング性に優れ、初期画像及び耐久画像も良いことが分かる。

【0050】

【発明の効果】本発明によって、粒度分布が狭く、粒子形状を基本的に球形に維持することができ、且つ確実に粒子表面に凹部を形成することができ、クリーニングブレードによるクリーニング性に優れ、初期画像及び連続印字後の耐久画像にも優れるトナー及びトナーの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

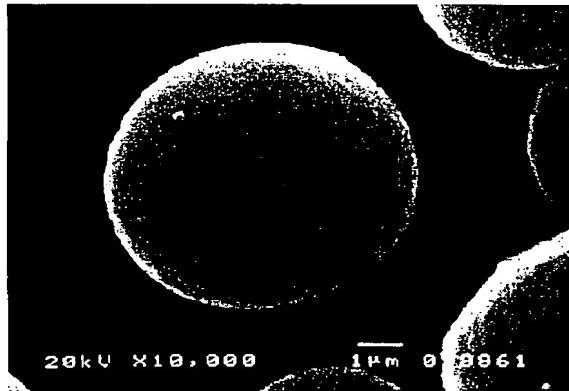
【図1】 図1は実施例1により製造されたトナーの走査型電子顕微鏡像を示す図である。

【図2】 図2は比較例1により製造されたトナーの走査型電子顕微鏡像を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA15 AB06 AB09
CB03 CB07 CB13 DA07 EA05